

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006 年 4 月 27 日 (27.04.2006)

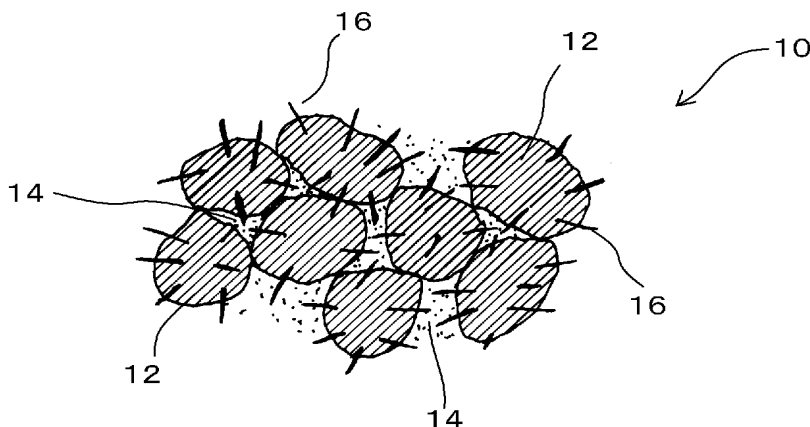
PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2006/043431 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C22C 1/00 (2006.01) C22C 49/14 (2006.01)  
C22C 47/08 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)  
C22C 47/14 (2006.01) C25C 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018606
- (22) 国際出願日: 2005 年 10 月 7 日 (07.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-307078  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シナノケンシ株式会社 (SHINANO KENSHI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市来 浩一 (ICHIKI, Kouichi) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 シナノケンシ株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 綿貫隆夫 (WATANUKI, Takao); 〒3800935 長野県長野市中御所 3-12-9 クリエイセンタービル Nagano (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE METAL ARTICLE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 複合金属体及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for preparing a composite metal article wherein carbon nano-tube is dispersed in a composite metal article which contains a metal being difficult to prepare a modified metal particle by an electrolytic method. The above method is characterized in that in the preparation of a composite metal article in which a first metal part comprising a metal (12) and a second metal part comprising a metal (14) are randomly formed, use is made of a modified metal article which is a metal particle comprising the metal (12) and is modified with a carbon nano-tube projecting to the

outside of the metal particle, and thus carbon nano-tube is incorporated into the above second metal part.

(57) 要約: 電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体の製造方法を提供する。金属 12 から成る第 1 金属部分と金属 14 から成る第 2 金属部分とがランダムに形成されている複合金属体を製造する際に、金属 12 から成る金属粒子であって、前記金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を用い、前記第 2 金属部分にカーボンナノチューブを混入することを特徴とする。

## 明 細 書

### 複合金属体及びその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は複合金属体及びその製造方法に関し、更に詳細にはカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体は、特開2000-223004号公報に提案されている。

この複合金属体を製造する際に、直径が200～1000nmの金属粒子と直径が5～20nmのカーボンナノチューブとを単純に混合しても、両者の粒径差が極めて大きいため、両者が均一に混合された混合物を得ることは困難である。

このため、同公報では、金属粒子を溶かした酸溶液にカーボンナノチューブを添加し分散した後、乾燥し焼結することによって複合金属体を得ている。

この公報に提案された複合金属体の製造方法は、その工程が極めて厄介であり、長時間を要し、複合金属体の製造コストが高価となる欠点が存在する。

かかる公報の複合金属体の製造方法に対し、本出願人は、平成15年9月2日発行の信濃毎日新聞において、図11に示すカーボンナノチューブと銅等の金属とから成り、カーボンナノチューブの端部がウニ状に突出した修飾金属粒子を、カーボンナノチューブを特殊な分散剤により分散した金属イオンを含有する電解液を用いた電解法によって得ることができること、及びかかる修飾金属粒子を熱圧着して放熱性に優れた複合金属体を形成できることを提案した。

#### 発明の開示

- [0003] 本出願人が前掲した新聞記事に提案した技術によれば、金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体を容易に得ることができる。

ところで、修飾金属粒子を電解法によって容易に得ることができる金属粒子(例えば銅粒子)と、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属粒子(例えばアルミニウム粒子や合金粒子)とが存在することが知られている。

しかし、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属には、アルミニウムの様に、構造体の軽量化等を図る場合に必要な金属が存在する。

この様に、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体であっても、複合金属体中にカーボンナノチューブを分散できれば、優れた放熱性の他に種々の物性を有する複合金属体を得ることができる。

そこで、本発明の課題は、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者は、前記課題を解決すべく検討を重ねたところ、電解法によって得られた、銅等から成る金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子（以下、単に修飾金属粒子と称することがある）を用いることによって、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難なアルミニウム等の金属中にカーボンナノチューブを分散できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、少なくとも二種の金属によって形成され、前記二種の金属の一方側から成る第1金属部分と、前記二種の金属の他方側から成る第2金属部分とがランダムに形成されている複合金属体であって、前記第1金属部分と第2金属部分との少なくとも一方側にカーボンナノチューブが分散されて配合されていることを特徴とする複合金属体にある。

かかる本発明において、カーボンナノチューブを、複合金属体を形成する金属の少なくとも一方側の金属から成る金属粒子の外方に、一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入することによって、圧縮成形する際にも、カーボンナノチューブと金属粒子との分離を防止できる。

この修飾金属粒子としては、電解法又は酸化還元法によって得られた修飾金属粒子を好適に用いることができる。

ここで、電解法による修飾金属粒子は、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流すことによって得ることができる。

一方、酸化還元法による修飾金属粒子は、カーボンナノチューブを含有する水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子を形成し、次いで、前記複合粒子

の金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理する、酸化還元法によって得ることができる。

また、本発明は、少なくとも二種の金属によって形成され、前記二種の金属の一方側から成る第1金属部分と、前記二種の金属の他方側から成る第2金属部分とがランダムに形成されている複合金属体を製造する際に、該二種の金属の少なくとも一方側の金属から成る金属粒子であって、前記金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を用い、前記第1金属部分と第2金属部分との少なくとも一方側にカーボンナノチューブを混入することを特徴とする複合金属体の製造方法にある。

かかる本発明において、修飾金属粒子を圧縮成形して多孔体から成る第1金属部分を形成した後、第2金属部分を形成する金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸することによって、カーボンナノチューブが分散された複合金属体を得ることができる。

ここで、溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いることによって、電解法では修飾金属粒子を得られ難い金属であっても、カーボンナノチューブを容易に分散できる。

或いは、第1金属部分を形成する金属から成る修飾金属粒子と、第2金属部分を形成する金属から成る金属粒子とを加熱圧縮成形することによっても、カーボンナノチューブを金属体中に容易に分散できる。

かかる修飾金属粒子としては、前述した電解法又は酸化還元法によって得られた修飾金属粒子を好適に用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0004] [図1]本発明に係る複合金属体の一例を説明する概略図である。
- [図2]本発明で用いる修飾金属粒子の一例を説明する概略図である。
- [図3]本発明で用いる修飾金属粒子の他の例を説明する概略図である。
- [図4]修飾金属粒子を圧縮成形して得た多孔体を説明する概略図である。
- [図5]本発明に係る複合金属体の一例を示す電子顕微鏡写真である。
- [図6]本発明で用いる修飾金属粒子の一例を示す電子顕微鏡写真である。

[図7]図6に示す修飾金属粒子を用いて得られた複合金属体の横断面についての顕微鏡写真である。

[図8]図7に示す複合金属体の破面についての電子顕微鏡写真である。

[図9]図6に示す修飾金属粒子を用いて得られた他の金属体の横断面についての顕微鏡写真である。

[図10]図9に示す複合金属体の破面についての電子顕微鏡写真である。

[図11]従来の修飾金属粒子の電子顕微鏡写真を各々示す。

### 発明を実施するための最良の形態

[0005] 本発明に係る複合金属体の一例の概要を図1に示す。図1に示す複合金属体10は、金属12から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して形成された多孔体から成る第1金属部分と、この多孔体の空隙内に進入している金属14から成る第2金属部分とから成る。

この図1に示す複合金属体10では、金属12から成る第1金属部分を形成する多孔体にカーボンナノチューブ16, 16・・が分散されている。

複合金属体10中にカーボンナノチューブ16, 16・・が凝集し偏在している場合には、複合金属体10の電気伝導率や熱伝導率等の物性をカーボンナノチューブ16, 16・・の混合によって充分に向上できない。

ところで、金属12から成る金属粒子、金属14から成る金属粒子及びカーボンナノチューブ16, 16・・を単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程中でカーボンナノチューブ16, 16・・は金属粒子と容易に分離する。両者の粒径差及び比重差が極めて大きいからである。

このため、図1に示す複合金属体10を製造する際に、図2に示す修飾金属粒子18及び図3に示す修飾金属粒子20の少なくとも一方を用いる。図2に示す修飾金属粒子18は、粒子状の金属粒子22の外周面を、カーボンナノチューブ16, 16・・の一部が外方に突出して修飾しているものである。

また、図3に示す修飾金属粒子20は、繊維状の金属繊維24の外周面を、カーボンナノチューブ16, 16・・の一部が外方に突出して修飾しているものである。

かかる図2及び図3に示す修飾金属粒子18、20は、それぞれ単独に用いることが

でき、両者を併用してもよい。

かかる図2及び図3に示す修飾金属粒子18, 20では、カーボンナノチューブ16, 16・・の各々は、その一部が金属粒子22又は金属繊維24に埋没しており、残部が金属粒子22又は金属繊維24の外方に突出している。

具体的には、カーボンナノチューブ16, 16・・の各基部側が金属粒子22又は金属繊維24に埋没して先端側が突出している状態又はその両端側が金属粒子22又は金属繊維24に埋没して中途部が露出している状態、或いは両状態が併存している状態にある。

かかる修飾金属粒子18, 20に用いるカーボンナノチューブ16は、単層、多層どちらでもよく、その一端または両端がフラーレン状のカップで閉ざされていてもよい。

更に、カーボンナノチューブ16は、その長さが直径の100倍以上あるチューブ状の形態である。

このカーボンナノチューブ16は、その直径が数nmから数百nm (例えば300nm) 以下のものを用いることが好ましい。

直径が15nm未満のカーボンナノチューブ16の場合は、導電性が低下する場合がある。この直径が15nm未満のカーボンナノチューブ16では、その結晶構造の螺旋方向を指定するカイラルベクトルを決定する二つの整数 $n$ と $m$  (カイラル指数) が、 $n-m=3$ の倍数又は $n=m$ の場合に、導電性が生じる。

一方、直径が15nm以上のカーボンナノチューブ16では、カイラル指数が上記条件以外の場合であっても導電性を呈する。

この様なカーボンナノチューブ16は、黒鉛のように導電性に異方性はなく、表面のあらゆる方向に電流が流れる。

このため、カーボンナノチューブ16で外周面が修飾された修飾金属粒子18, 20では、カーボンナノチューブ16、カーボンナノチューブ16同士、又は他の金属粒子と表層面で接触するため、少なくとも金属粒子22又は金属繊維24の最外層 (接触層) がカーボンナノチューブ16で修飾されたものであればよい。

また、カーボンナノチューブ16によって修飾される金属粒子22又は金属繊維24は、カーボンナノチューブ16によって修飾され易い金属、例えば銅から成るものであつ

でもよい。

尚、金属粒子22の形状は、球形の他に、非球形や薄片状であってもよく、その形状には囚われない。

図1に示す内部構造の複合金属体10を得るには、先ず、図2及び図3に示す修飾金属粒子18, 20の少なくとも一方を製造する。

図2及び図3に示す修飾金属粒子18, 20の各々は、カーボンナノチューブ16, 16・・を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に修飾金属粒子18, 20を含む金属粒子(金属粉)を電解析出させることによって得ることができる。

かかる修飾金属粒子18, 20としては、電解法によって金属が析出し易い金属、例えば銅から成る修飾金属粒子18, 20であれば容易に得ることができる。

これに対し、銅から成る修飾金属粒子18, 20比較して、アルミニウムから成る修飾金属粒子18, 20を、通常の下での電解によって得ることは困難である。また、合金から成る修飾金属粒子18, 20でも、原則として、通常の下での電解によって得ることは困難である。

この様にして、電解法によって得られた粒子状の修飾金属粒子18, 18・・及び繊維状の修飾金属粒子20, 20・・の少なくとも一方を、圧縮成形して多孔体を得る。この多孔体に対しては、更に必要に応じて焼成してもよい。

かかる圧縮成形の工程でも、カーボンナノチューブ16, 16・・は、その一部が金属粒子22又は金属繊維24に埋没しているため、圧縮成形等の力が加えられても、金属粒子22又は金属繊維24とカーボンナノチューブ16, 16・・とが分離することを防止できる。

図2に示す修飾金属粒子18, 18・・を圧縮成形して得た多孔体30の概要を図4に示す。得られた多孔体30では、修飾金属粒子18, 18・・同士が互いに接触していると共に、修飾金属粒子18, 18・・の間に空隙32, 32・・が形成されている。この空隙32内には、カーボンナノチューブ16, 16・・同士が絡み合って進入している。

次いで、図4に示す内部構造の多孔体30を、粒子状の修飾金属粒子18を形成する金属と異なる金属を溶融して得た溶融金属に浸漬し、多孔体30内の空隙32, 32・

・に熔融金属を含浸する。この場合、多孔体30を真空吸引又は加圧しつつ熔融金属に浸漬し、多孔体30内に熔融金属を強制含浸することが好ましい。

その後、熔融金属が含浸された多孔体30を熔融金属から取り出して冷却することによって、図1に示す複合金属体10を得ることができる。

図1に示す複合金属体10の金属14から成る第2金属部分は、第1金属部分である多孔体30の空隙32, 32・・の各々に充填された熔融金属が冷却されて形成されたものである。

かかる空隙32, 32・・の各々には、カーボンナノチューブ16, 16・・同士が絡み合っており、金属14から第2金属部分中にもカーボンナノチューブ16, 16・・が分散されている。

このため、例えば修飾金属粒子18を容易に形成し易い銅から成る金属粒子22を用い、金属粒子22の外周面をカーボンナノチューブ16, 16・・で修飾した修飾金属粒子18によって第1金属部分である多孔体30を形成した後、熔融アルミニウムを多孔体30内に含浸することにより、金属12としての銅から成る第1金属部分と金属14としてのアルミニウムから成る第2金属部分とがランダムに形成され、且つ第1金属部分にカーボンナノチューブ16, 16・・が第1金属部分に分散された複合金属体10を得ることができる。

図4に示す第1金属部分としての多孔体30は、図2に示す粒子状の修飾金属粒子18, 18・・を圧縮成形して得たものであるが、図3に示す繊維状の修飾金属粒子20, 20・・を圧縮成形しても得ることができる。

これまでは、図1に示す複合金属体10の製造方法としては、金属12から成る金属粒子22又は金属繊維24をカーボンナノチューブ16, 16・・で修飾した粒子状又は繊維状の修飾金属粒子18, 20を圧縮成形して得た第1金属部分を形成する多孔体30に、第2金属部分を形成する金属14を熔融した熔融金属を含浸させる製造方法を説明してきたが、第2金属部分を形成する金属14を熔融した熔融金属に、第1金属部分を形成する粒子状の修飾金属粒子18及び繊維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方を添加し混練することによっても得ることができる。

更に、第1金属部分を形成する金属12から成る粒子状の修飾金属粒子18及び繊



維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方と、第2金属部分を形成する金属14から成る金属粒子とを混合した後、圧縮成形して所定形状の成形品とし、この成形品を加熱して金属14から成る金属粒子を溶融することによっても、図1に示す複合金属体10を得ることができる。この場合、金属14の融点が修飾金属粒子18, 20を形成する金属12よりも低温であることが好ましい。

また、粒子状の修飾金属粒子18又は繊維状の修飾金属粒子20の製造方法としては、電解法の他に種々な製造方法を採用できる。

例えば、カーボンナノチューブ16, 16・・を非酸化雰囲気中に飛散し、この非酸化雰囲気中に、溶融金属を圧電ポンプにより粒子化又は繊維化して注入することによって、金属粒子22又は金属繊維24の表面にカーボンナノチューブ16を付着、固定することにより得ることができる。

更に、カーボンナノチューブ16, 16・・を混練により分散させた溶融金属を、破碎し、粒子化又は繊維化することによっても形成できる。

或いは、カーボンナノチューブ16, 16・・を含有する水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子を形成し、次いで、析出した複合粒子を、前記金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理する、酸化還元法によっても、粒子状の修飾金属粒子18又は繊維状の修飾金属粒子20を得ることができる。

具体的には、カーボンナノチューブ16, 16・・を分散した水溶液に水溶性金属塩を溶解した後、この水溶液に溶解している金属イオンと反応して水に難溶の金属塩又は金属酸化物を生成するアルカリを、カーボンナノチューブ16, 16・・を分散しつつ水溶液に添加して、カーボンナノチューブ16, 16・・を含有する水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子を析出し、次いで、析出した複合粒子を、その金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理することにより、粒子状の修飾金属粒子18又は繊維状の修飾金属粒子20を得ることができる。

この酸化還元方法において、カーボンナノチューブ16, 16・・の分散は、水溶液に超音波による衝撃を与えること、或いは攪拌機等による機械的攪拌によって水溶液を攪拌しつつ、分散剤を添加することによっても行うことができる。この分散剤としては、カーボンナノチューブ16, 16・・を分散できる界面活性剤であればよく、オクチルフ

エノキシポリエトキシエタノール、ドデシル硫酸ナトリウム、ポリアクリル酸を挙げることができる。

かかるカーボンナノチューブ16, 16 $\cdot\cdot$ の分散を更に容易に行うには、上記分散剤を添加した水溶液に超音波による衝撃を与えることが好ましい。

更に、水溶性金属塩としては、銅、ニッケル又は銀から成る水溶性金属塩を好適に用いることができ、更に好ましくは、銅、ニッケル又は銀から成る硫酸塩、硝酸塩又は酢酸塩を用いることができる。

この様にして形成した水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る微細な複合粒子は、実質的に球状であって、粒径1  $\mu$  m以下のカーボンナノチューブ16, 16 $\cdot\cdot$ を含有する複合粒子である。

更に、かかる複合粒子はカーボンナノチューブ16, 16 $\cdot\cdot$ が分散された水溶液中で形成しており、その複合粒子を形成する過程で、水溶液中に分散されているカーボンナノチューブ16, 16 $\cdot\cdot$ を複合粒子中に取り込むことができ、形成された複合粒子中にはカーボンナノチューブ16, 16 $\cdot\cdot$ が均一分散された状態で含有される。

次いで、得られた複合粒子を、その水に難溶の金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理することによって、粒子状の修飾金属粒子18又は繊維状の修飾金属粒子20を得ることができる。

かかる還元剤としては、ヒドラジン、ヒドラジン化合物、ホルマリン、アセトアルデヒド、蟻酸、ロッシェル塩、ヒドロキシルアミン、ブドウ糖及び過酸化水素から成る群のうち、1種又は2種以上を用いることができる。この還元剤は、金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子が沈殿している水溶液に添加してもよく、水溶液から分離した金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子と還元剤とを直接接触して、その金属塩又は金属酸化物を還元させてもよい。

尚、水溶液に添加した還元剤による還元反応や添加した界面活性剤によって発泡する場合は、アルコール等の消泡剤を添加してもよい。

これらの修飾金属粒子18, 20の製造方法によれば、電解法によって修飾金属粒子18, 20を得ることが困難な金属14であっても、修飾金属粒子18, 20を得ることができる。

このため、第1金属部分を形成する金属12から成る粒子状の修飾金属粒子18及び繊維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方と、第2金属部分を形成する金属14から成る粒子状の修飾金属粒子18及び繊維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方とを混合し、圧縮成形することによって図1に示す複合金属体10を得ることができる。この場合でも、圧縮成形後に必要に応じて焼成してもよい。

これまで説明してきた図1に示す複合金属体10を用い、修飾金属粒子18、20を形成する金属12のみを化学的に溶解又は溶融することによって除去し、金属14にカーボンナノチューブ16、16・・が分散された複合金属体としてもよい。

更に、金属12を除去した複合金属体に、金属14から成る溶融金属を含浸させてもよく、他種の金属から成る溶融金属を含浸させてもよい。

また、図1に示す複合金属体10に代えて、金属14から成る第2金属部分の間がカーボンナノチューブ16、16・・が分散された金属12から成る第1金属部分によって充填されている複合金属体であってもよい。

かかる複合金属体は、金属14から成る金属粒子と、粒子状の修飾金属粒子18及び繊維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方とを混合した後、加熱圧縮成形することによって得ることができる。

尚、金属14から成る金属粒子と、粒子状の修飾金属粒子18及び繊維状の修飾金属粒子20の少なくとも一方とを混合した後、圧縮成形して更に焼成を施してもよい。

#### (実施例1)

直径200nmのカーボンナノチューブ16、16・・を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に銅粒子を電解析出させた。この銅粒子についての電子顕微鏡写真によれば、図2に示す様に、銅粒子22の外方に一部が突出するカーボンナノチューブ16、16・・によって修飾されて成る修飾金属粒子18が得られた。

この修飾金属粒子18から成る金属粒子を圧縮成形して所定形状の成形品を得た。この成形品の断面を顕微鏡観察すると、図4に示す様に、多数の間隙が形成された多孔体であった。

得られた成形品を真空吸引しつつ、750℃に保持されている溶融アルミニウムに約1時間浸漬し、成形品内に溶融アルミニウムを強制含浸させた。

次いで、溶融アルミニウムから取り出した成形品を冷却して、銅、アルミニウム及びカーボンナノチューブから成る複合金属体を得た。この複合金属体の断面を顕微鏡観察すると、図1に示す様に、銅によって形成された多孔体から成る第1金属部分中にアルミニウムから成る第2金属部分がランダムに形成されていた。

この複合金属体の断面についての図5に示す電子顕微鏡写真によれば、銅及びアルミニウム中にカーボンナノチューブ(矢印で示す)が分散されていた。

## (実施例2)

### (1) 修飾金属粒子18の製造

カーボンナノチューブ(昭和電工株式会社製VGCF)0.36g、水100g、及び界面活性剤としてのオクチルフェノキシポリエトキシエタノール[商品名:TRITON X-100(I CN Biomedical, Inc.製)0.4gを、超音波ホモジナイザー(Ultra Sonic, Inc.製VC-750)によって分散処理を施した後、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2$ )28gを投入してスターラで攪拌しつつ50℃まで加熱して分散液を得た。

更に、純水50gに水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )13gを添加したアルカリ溶液を準備した。

次いで、得られた分散液を超音波洗浄機[株式会社アズワン製US-1]によって超音波を与えると共に、ガラス棒で攪拌しつつ、アルカリ溶液を添加した。分散液は、複合粒子が析出した析出液となった。

この析出液を60℃まで加熱しつつ、スターラで攪拌しつつ還元剤としてのヒドラジーン水和物( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )64gを添加して還元反応させた。その際に、発泡の状況に応じてエタノール100g添加して還元反応を終了させた。還元反応が終了した後、析出液を常温に冷却して沈殿物を回収し、洗浄、真空乾燥した。

得られた複合粒子は、ニッケル色をしており、カーボンナノチューブが5wt%含有されたニッケル金属粒子であって、図6の顕微鏡写真の矢印で示す様に、カーボンナノチューブの一端部が粒子状の金属粒子の外方に突出する粒子状の修飾金属粒子

であった。

## (2) 複合金属体の製造

得られた粒子状の修飾金属粒子とアトマイズ銅粉とを混合した後、加圧しつつ温度500℃で1時間保持して所定形状に成形した。このアトマイズ銅粉の混合量は、焼成体中のアトマイズ銅粉が60wt%となるよう調整した。

得られた焼成体は、図7の断面の顕微鏡写真に示す様に、アトマイズ銅粉から成る第2金属部分の周囲をニッケルから成る第1金属部分がバインダーとして埋めるものであった。

かかる焼成体の破面のニッケル部分では、図8の電子顕微鏡写真に矢印で示す様に、カーボンナノチューブが分散されているものであった。

## (実施例3)

実施例2で得られたカーボンナノチューブとニッケルとから成る粒子状の修飾金属粒子とタングステン粉とを混合した後、加圧しつつ温度500℃で2時間保持して焼成した。このタングステン粉の混合量は、焼成体中のタングステン粉が55vol%となるよう調整した。

得られた焼成体は、図9の断面の顕微鏡写真に示す様に、タングステン粉から成る第2金属部分の周囲をニッケルから成る第2金属部分がバインダーとして埋めるものであった。

かかる焼成体の破面のニッケル部分では、図10の電子顕微鏡写真に矢印で示す様に、カーボンナノチューブが分散されているものであった。

## 産業上の利用可能性

[0006] 複数種の金属粒子とカーボンナノチューブとを単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程でカーボンナノチューブは凝集して金属粒子と容易に分離する。このため、複数種の金属から成る金属体中にカーボンナノチューブが分散されている複合金属体を得ることは極めて困難である。

この点、本発明によれば、少なくとも二種の金属によって形成され、前記二種の金

属の一方側から成る第1金属部分と、二種の金属の他方側から成る第2金属部分とがランダムに形成されている複合金属体を製造する際に、二種の金属の少なくとも一方の金属から成る金属粒子であって、金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を用いることによって、複合金属の製造工程中でカーボンナノチューブが分離することなく、第1金属部分又は第2金属部分の少なくとも一方側にカーボンナノチューブを混入できる。

この第1金属部分と第2金属部分とは、複合金属体中にランダムに形成されているため、かかる第1金属部分及び第2金属部分の少なくとも一方側にカーボンナノチューブを混入できる本発明によれば、カーボンナノチューブが分散された複合金属体中を得ることができる。

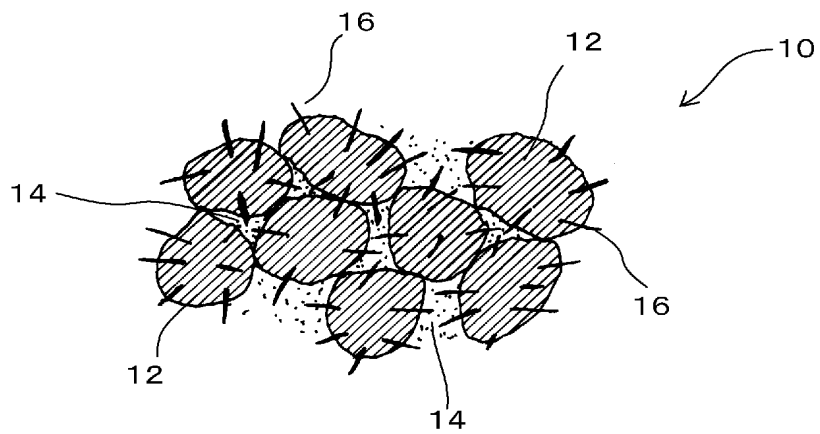
### 請求の範囲

- [1]      少なくとも二種の金属によって形成され、前記二種の金属の一方側から成る第1金属部分と、前記二種の金属の他方側から成る第2金属部分とがランダムに形成されている複合金属体であって、
- 前記第1金属部分と第2金属部分との少なくとも一方側にカーボンナノチューブが分散されて配合されていることを特徴とする複合金属体。
- [2]      カーボンナノチューブは、複合金属体を形成する少なくとも金属の一方側の金属から成る金属粒子の外方に、一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入されている請求項1記載の複合金属体。
- [3]      修飾金属粒子が、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得られた修飾金属粒子である請求項2記載の複合金属体。
- [4]      修飾金属粒子が、カーボンナノチューブを含有する水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子を形成し、次いで、前記複合粒子の金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理する、酸化還元法によって得られた修飾金属粒子である請求項2記載の複合金属体。
- [5]      少なくとも二種の金属によって形成され、前記二種の金属の一方側から成る第1金属部分と、前記二種の金属の他方側から成る第2金属部分とがランダムに形成されている複合金属体を製造する際に、
- 該二種の金属の少なくとも一方の金属から成る金属粒子であって、前記金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を用い、前記第1金属部分又は第2金属部分の少なくとも一方側にカーボンナノチューブを混入することを特徴とする複合金属体の製造方法。
- [6]      修飾金属粒子を圧縮成形して多孔体から成る第1金属部分を形成した後、第2金属部分を形成する金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸する請求項5記載の複合金属体の製造方法。
- [7]      溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いる請求項6記載の複合金属体の製造方法。

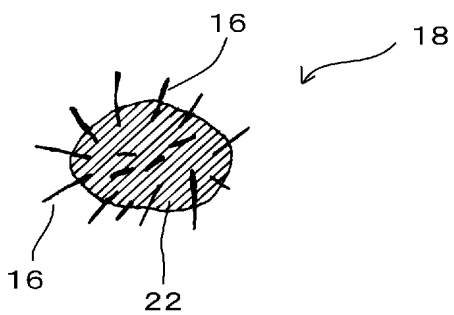
- [8] 第1金属部分を形成する金属から成る修飾金属粒子と、第2金属部分を形成する金属から成る金属粒子とを加熱圧縮成形する請求項5記載の複合金属体の製造方法。
- [9] 修飾金属粒子として、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得た修飾金属粒子を用いる請求項5記載の複合金属体の製造方法。
- [10] 修飾金属粒子として、カーボンナノチューブを含有する水に難溶の金属塩又は金属酸化物から成る複合粒子を形成し、次いで、前記複合粒子の金属塩又は金属酸化物を還元する還元剤によって還元処理する、酸化還元法によって得られた修飾金属粒子を用いる請求項5記載の複合金属体。



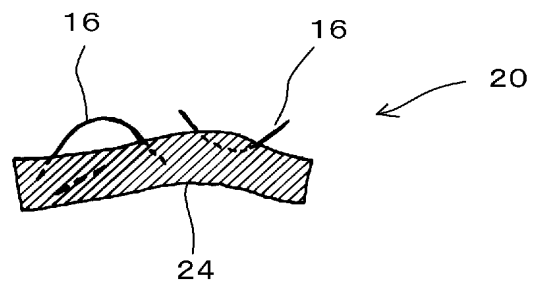
[図1]



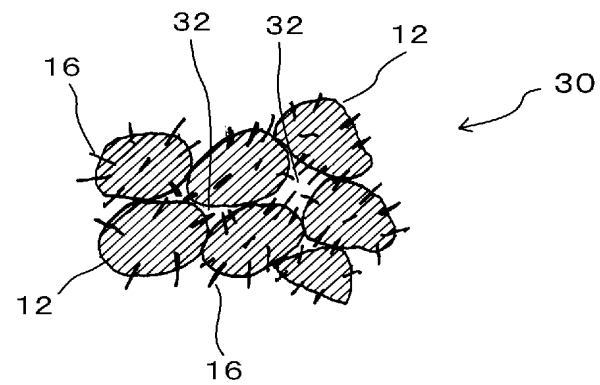
[図2]



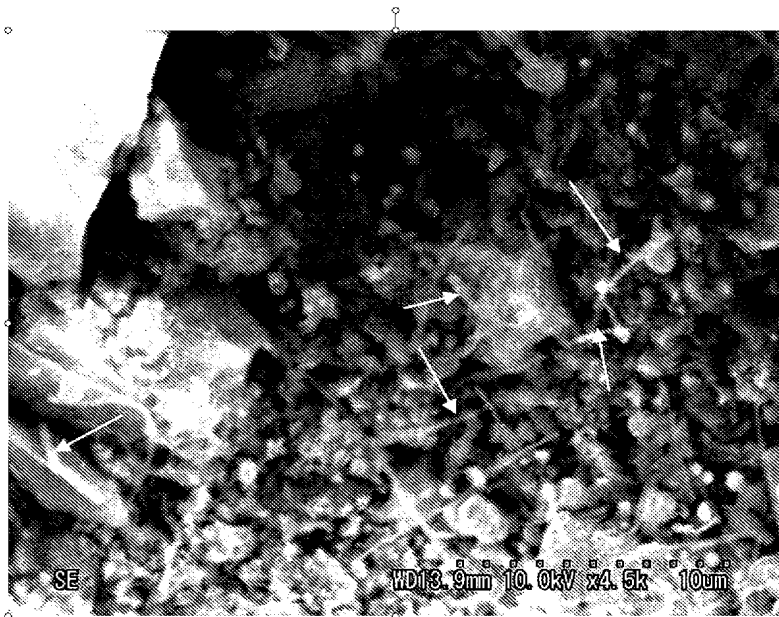
[図3]



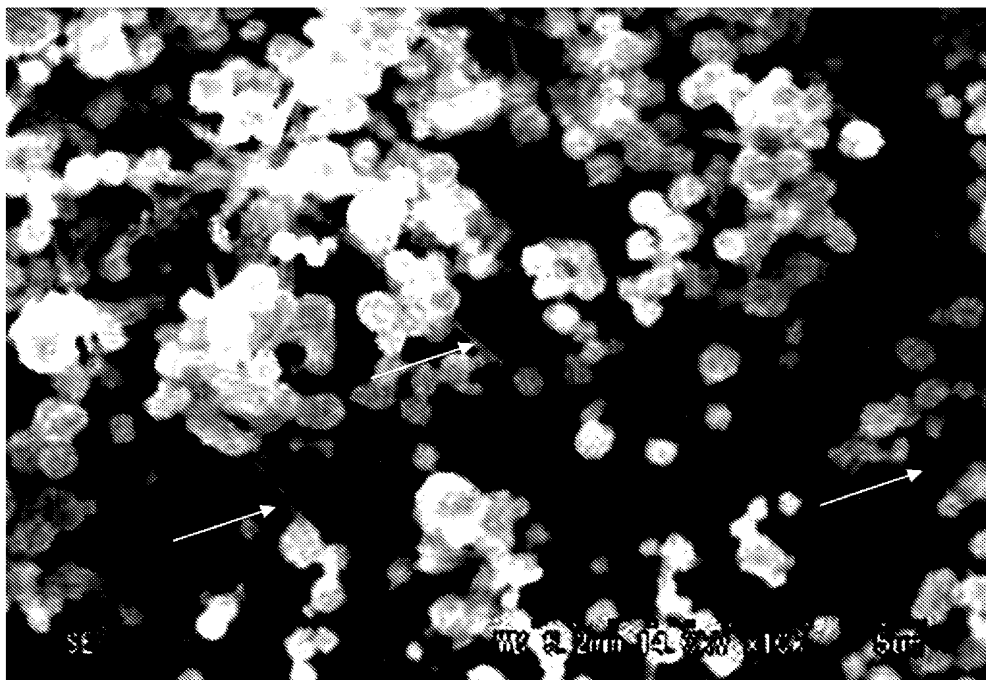
[図4]



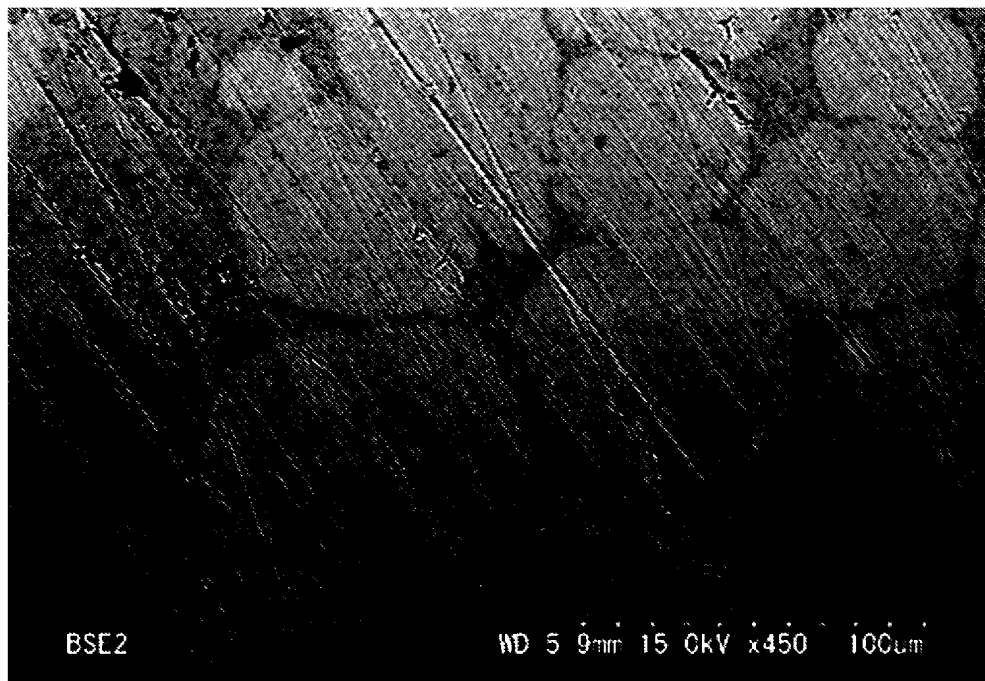
[[図5]]



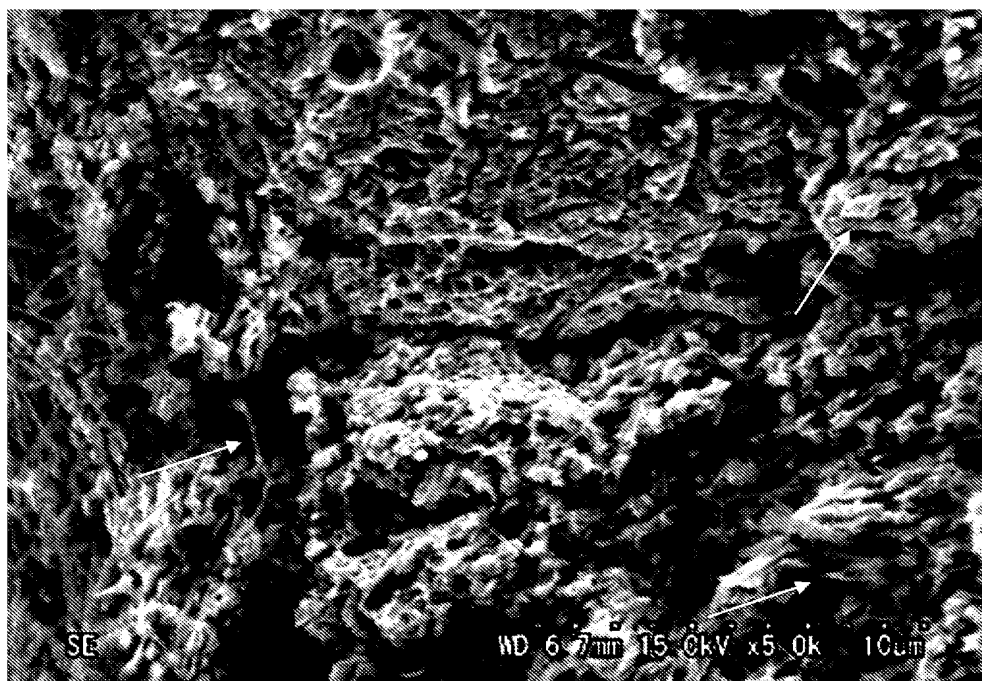
[[図6]]



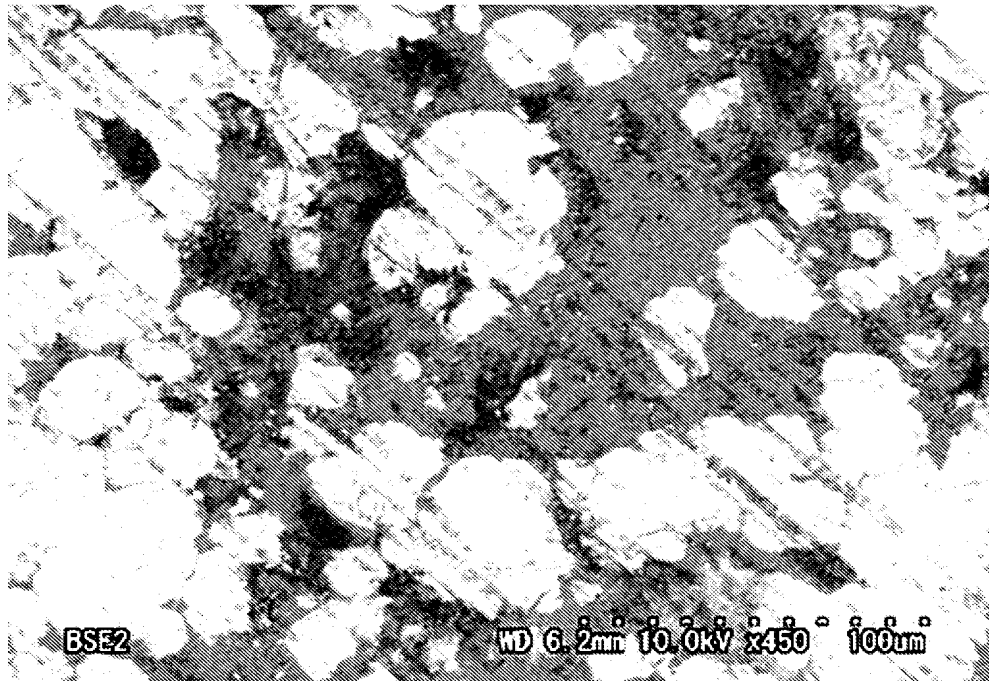
[図7]



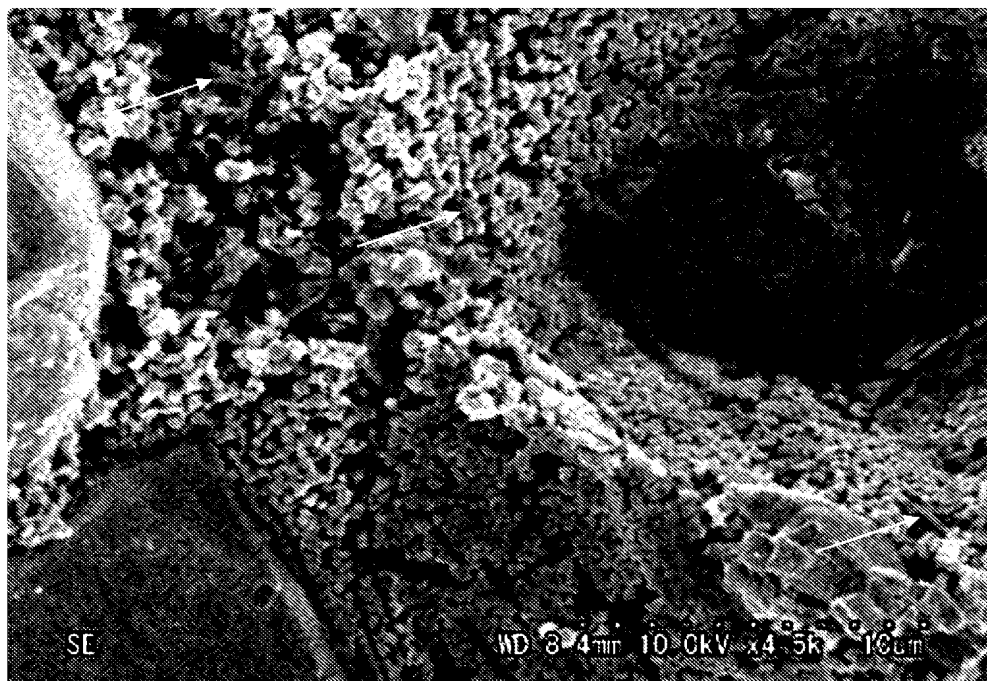
[図8]



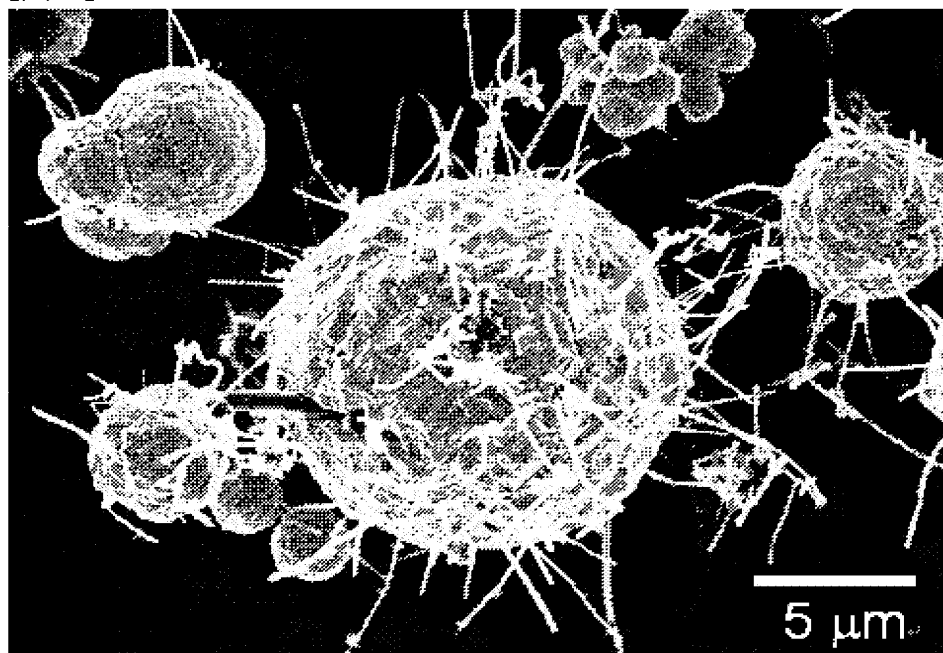
[図9]



[図10]



[図11]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018606

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C22C1/10** (2006.01), **C22C47/08** (2006.01), **C22C47/14** (2006.01), **C22C49/14** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C25C5/02** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C22C1/00-C22C49/14** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C25C5/02** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-223004 A (Lucent Technologies Inc.), 11 August, 2000 (11.08.00), Full text & US 6250984 B1 & EP 1022764 A1	1-10
A	JP 2004-179021 A (Shinano Kenshi Co., Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Full text & WO 2004/053893 A1	1-10
P, A	WO 2004/094700 A1 (Shinano Kenshi Co., Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Full text (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 2005 (01.11.05)

Date of mailing of the international search report  
15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> <b>C22C1/10</b> (2006.01), <b>C22C47/08</b> (2006.01), <b>C22C47/14</b> (2006.01), <b>C22C49/14</b> (2006.01), <b>B82B1/00</b> (2006.01), <b>C25C5/02</b> (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> <b>C22C1/00-C22C49/14</b> (2006.01), <b>B82B1/00</b> (2006.01), <b>C25C5/02</b> (2006.01)											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	JP 2000-223004 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイ テッド) 2000.08.11, 全文 & US 6250984 B1 & EP 1022764 A1	1-10									
A	JP 2004-179021 A (シナノケンシ株式会社) 2004.06.24, 全文 & WO 2004/053893 A1	1-10									
P, A	WO 2004/094700 A1 (シナノケンシ株式会社) 2004.11.04, 全文 (ファミリーなし)	1-10									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 01.11.2005		国際調査報告の発送日 15.11.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 9833								